Ueber die

Einwirkung von Natriumacetessigester

auf

Benzalmalonsäureester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht

und mit den beigefügten Thesen vertheidigt

am 16. October 1893 Mittags 12 Uhr

von

Robert Stollé
aus Mülheim a. Rh.

Opponenten:
Felix Klingemann, Dr. phil.
Ernst Schröder, Dr. phil.
Hermann Pauli, cand. rer. nat.

Bonn 1893.
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

Meinem väterlichen Freunde

Victor Nacken

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547419_0023

Bei der Einwirkung von Natriumacetessigester auf Benzalmalonsäureester [1]) erhielt Herr Dr. B r e d t statt des erwarteten, der Formel:

$$C_6H_5CH = C(CO_2C_2H_5)_2 + CH_3COCHNaCO_2C_2H_5$$
$$= C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3 - CO - CH - CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CNa(CO_2C_2H_5)_2$$

entsprechenden einfachen Additionsproduktes das Natriumsalz einer starken Säure. Die Natriumbestimmung dieses Salzes ergab, dass ein Molekül Alkohol ausgetreten war, indem für die Molekularformel $C_{18}H_{19}O_6Na$ stimmende Werte gefunden wurden. Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes die in kaltem Wasser fast unlösliche freie Säure aus. Aus warmem, absolutem Alkohol umkrystallisiert, ergab die Säure bei der Verbrennung für die Formel $C_{18}H_{20}O_6$ gut stimmende Werte.

Das Ergebnis dieser vorläufigen Untersuchung bestand in der Erkenntnis, dass Natriumacetessigester und Benzalmalonsäureester sich schon in der Kälte leicht miteinander vereinigen, dass aber diese Vereinigung nicht durch einfaches Zusammentreten

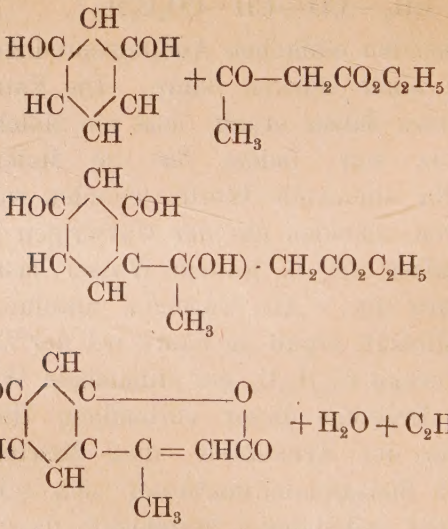
---

1) Berl. Ber. XXIV. 603.

der beiden Moleküle erfolgt, sondern von einer Kondensation und gleichzeitigen Verseifung begleitet ist.

Kondensationsvorgänge sind bekanntlich gerade beim Acetessigester in den letzten Jahren in zahlreichen Fällen und unter mancherlei Bedingungen beobachtet worden. Vielen dieser Kondensationen ist der Umstand gemeinsam, dass nach der Reaktion im Acetessigesterrest eine ungesättigte Bindung entstanden ist.

So erklärt von Pechmann[1]) die Kondensation von Phenolen mit Acetessigester durch Annahme einer vorhergehenden additionellen Vereinigung (Aldolbildung) und darauf folgenden Wasserabspaltung. Demgemäss verläuft die Einwirkung von Resorcin auf Acetessigester und die Bildung eines β-Methylumbelliferons in folgender Weise.

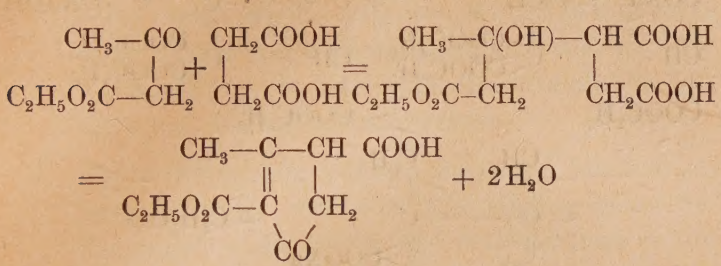


Fittig[2]) erklärt die Bildung der Methronsäure

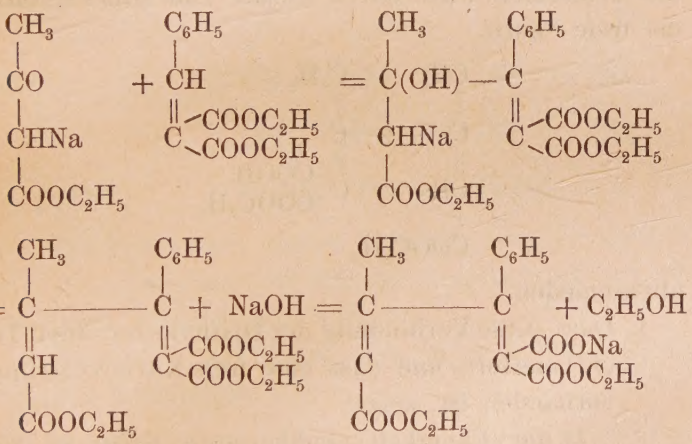
1) Berl. Ber. XVI. 2127, XVII. 2129.

2) Berl. Ber. XVIII. 2527.

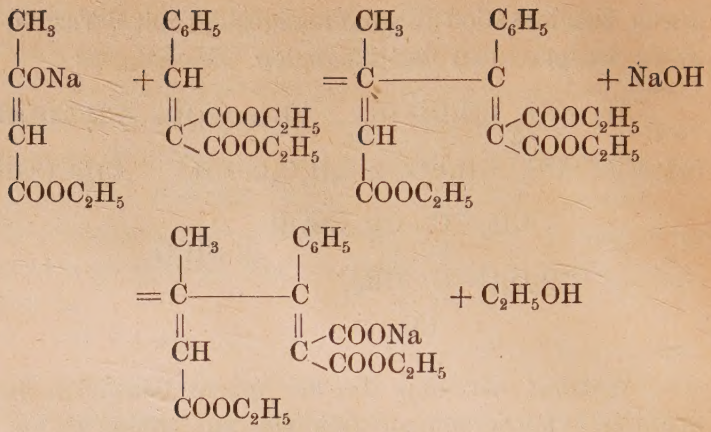
durch Kondensation des Acetessigesters mit Bernsteinsäure entsprechend den folgenden Gleichungen:



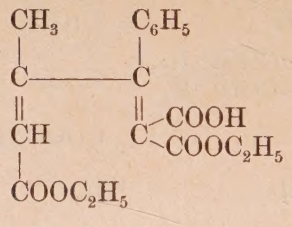
Wenden wir nun die an obigen Beispielen gemachten Erfahrungen auf den von uns studierten Vorgang an, so kann man denselben in folgender Weise erklären:



Eine zweite mögliche Annahme wäre die, dass im Acetessigester selbst bereits eine ungesättigte Bindung vorhanden, derselbe also als β Oxykrotonsäureester aufzufassen sei. In diesem Falle würde die Kondensation von Acetessigester mit Benzalmalonsäureester durch Austritt von Natronhydrat in der in der folgenden Gleichung veranschaulichten Weise statthaben:



Dieses Kondensationsprodukt $C_{18}H_{19}O_6Na$ ist also das Mono-Natriumsalz eines Tricarbonsäurediäthylesters; aus demselben wird durch Zusatz von Mineralsäuren die freie Säure:



abgeschieden.

I. Dass diese Verbindung der Diäthylester einer Tricarbonsäure, und dass eine freie Karboxylgruppe vorhanden ist, zeigt:

1) die Fähigkeit, kohlensaure Salze zu zersetzen und die Bildung des Natrium- und Silbersalzes.

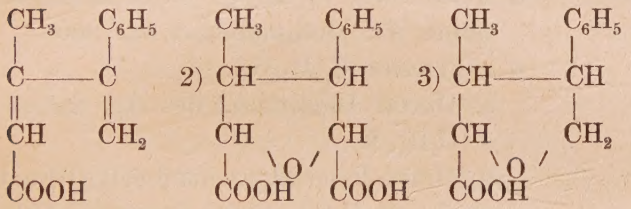
2) die Darstellung des Triäthylesters.

a. mittelst Jodäthyl aus dem Natriumsalz $C_{18}H_{19}O_6Na$

b. durch Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure.

II. Dass die freie Carboxylgruppe sich am Benzalmalonsäurerest und nicht am Acetessigesterrest befindet, zeigt die Bildung des Mono-Natriumsalzes eines Tricarbonsäuremethyläthylesters bei der Kondensation von Natriumacetessigsäure-Methylester mit Benzalmalonsäureester.

III. Durch Verseifung mit Salzsäure und Alkalien gelang es unter den von mir eingehaltenen Bedingungen nicht, die freie Tricarbonsäure zu isolieren, wegen der grossen Neigung zur Kohlensäureabspaltung; dagegen wurden folgende Kohlenstoff ärmere Verbindungen erhalten, von denen zwei durch gleichzeitige Wasseraufnahme entstanden sind.



Die Diskussion dieser Formeln und die Gründe für deren Annahme soll bei der Besprechung der betreffenden Verbindungen erfolgen.

Demnach zergliedert sich diese Abhandlung in folgende Abschnitte.

I. Kondensation von Benzalmalonsäureester mit Acetessigsäureäthylester.
   a) Salze der Äthersäure $C_{18}H_{20}O_6$
      1. Natriumsalz $C_{18}H_{19}O_6Na$
      2. Silbersalz $C_{18}H_{19}O_6Ag$
   b) Die freie Äthersäure $C_{18}H_{20}O_6$
   c) Der Triäthylester $C_{20}H_{24}O_6$.
      1. Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure.

2. Durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Jodäthyl erhalten.

II. Kondensation von Benzalmalonsäureester mit Acetessigsäuremethylester.
   a) Das Natriumsalz $C_{17}H_{17}O_6Na$.
   b) Die Äthersäure $C_{17}H_{18}O_6$.

III. Verseifungsprodukte der Säure $C_{18}H_{20}O_6$.
   a) Darstellung der einbasischen Säure $C_{12}H_{12}O_2$ durch Verseifen mit Natronlauge.
      1. Die Eigenschaften der Säure $C_{12}H_{12}O_2$.
      2. Salze der Säure $C_{12}H_{12}O_2$.
         α Calciumsalz $C_{24}H_{22}O_4Ca$.
         β Silbersalz $C_{12}H_{11}O_2Ag$.
      3. Ester der Säure $C_{12}H_{12}O_2$.
         α Methylester $C_{13}H_{14}O_2$, durch Erhitzen der Säure mit Methylalkohol auf 200°.
         β Äthylester $C_{14}H_{16}O_2$.
            a) Durch Umsetzung des Ag-Salzes mit C_2H_5 J.
            b) Durch Esterifikation mit C_2H_5OH u. HCl.
            c) Durch Erhitzen der Säure mit C_2H_5OH auf 200°.
      4. Amid $C_{12}H_{13}ON+H_2O$.
         α Durch Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak.
         β Durch Erhitzen des Äthylesters mit alkoholischem Ammoniak.
      5. Anilid $C_{18}H_{17}ON$, durch Erhitzen der Säure mit Anilin.
      6. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure $C_{12}H_{12}O_2$.
   b) Darstellung der zweibasischen Säure $C_{13}H_{14}O_5$ mit Barythydrat.
      1. Die Eigenschaften der Säure $C_{13}H_{14}O_5$.

2. Salze *α* Silbersalz $C_{13}H_{12}O_5Ag_2+H_2O$.
   β Calciumsalz $C_{13}H_{12}O_5Ca+2H_2O$.
   γ Bariumsalz $C_{13}H_{12}O_5Ba+2H_2O$.
3. Methylester $C_{15}H_{18}O_5$.
   α Durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid.
   β Durch Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure.

c) Darstellung der einbasischen Säure $C_{12}H_{14}O_3$.
1. Durch Erhitzen der Säure $C_{18}H_{20}O_6$ mit Salzsäure.
2. Durch Erhitzen der Säure $C_{13}H_{14}O_5$ unter Abspaltung von Kohlensäure.
3. Durch Addition von Wasser an die Säure $C_{12}H_{12}O_2$ beim Erhitzen mit Natronlauge.
4. Eigenschaften und Derivate der Säure $C_{12}H_{14}O_3$.
   α Silbersalz $C_{12}H_{13}O_3Ag$.
   β Methylester $C_{13}H_{16}O_3$.
   γ Reduktionsprodukte der Säure $C_{12}H_{14}O_3$.

a) Lakton $C_{12}H_{14}O_2$
b) Salze der Oxysäure $C_{12}H_{16}O_3$:
Bariumsalz $C_{24}H_{30}O_6Ba$ und
Silbersalz $C_{12}H_{15}O_3Ag$.

I.

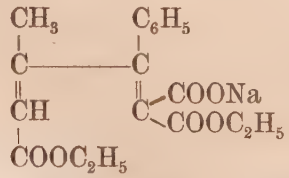
Kondensation von Benzalmalonsäureester mit Acetessigsäureäthylester.

1 g Natrium wurde in 20 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 7 g Acetessigester und 12 g Benzalmalonsäureester zugegeben, wobei mit einer nicht wieder verschwindenden Trübung merkbare Er-

wärmung eintrat, die durch geeignete Kühlung möglichst vermieden wurde. Nach längerem Stehen wurde ein gleiches Volumen Äther zugegeben, worauf sich im Verlauf von mehreren Stunden ein weisses Salz, teils als Pulver, teils als krystallinische Krusten an den Wandungen des Gefässes in reichlicher Menge abschied. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Niederschlag durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Es wurden 12,8 g Natriumsalz erhalten. Spätere Versuche ergaben, dass der Zusatz einer grösseren Menge Äther, des zwei- bis dreifachen Volumens des angewandten Alkohols, sowie häufiges Schütteln die Abscheidung sehr vervollständigen. So wurden aus 5 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol gelöst 35 g Acetessigester und 55 g Benzalmalonsäureester im Durchschnitt 70 g des Kondensationsproduktes gewonnen, d. i. 89 % der auf den angewandten Benzalmalonsäureester berechneten theoretischen Ausbeute.

a) Salze der Äthersäure $C_{18}H_{20}O_6$.

1. Das Natriumsalz $C_{18}H_{19}O_6Na$ ist, wie in der Einleitung auseinandergesetzt worden ist, das bei der Einwirkung von Benzalmalonsäureester auf Natrium-Acetessigsäureäthylester entstehende Kondensationsprodukt von der Konstitutionsformel



Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ergab

die Natriumbestimmung[1]) folgende für die Molekulargrösse $C_{18}H_{19}O_6Na$ stimmende Zahlen:

I. 0,2442 g Natriumsalz lieferten 0,0479 g Natriumsulfat
II. 0,3707 g „ „ 0,0714 g „

Ber. für	Gefunden	
$C_{18}H_{19}O_6Na$	I	II
Na 6,49%	6,31%	6,23%

2. Das Silbersalz $C_{14}H_{18}O_6Ag$ wurde aus dem Natriumsalz in wässeriger Lösung durch Fällen mit Silbernitrat erhalten und zeigte folgenden Silbergehalt:[1])

I. 0,2762 g Silbersalz lieferten 0,0682 g Silber
II. 0,2410 g „ „ 0,0600 g „

Ber. für	Gefunden	
$C_{18}H_{19}O_6Ag$	I	II
Ag 24,60%	24,70%	24,89%

Seine Konstitution würde also der für das Natriumsalz angegebenen entsprechen.

b. Die freie Äthersäure $C_{18}H_{20}O_6$

wird aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure gefällt. Sie bildet ein weisses voluminöses Pulver, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei der Elementaranalyse[2]) folgende Zahlen ergab.

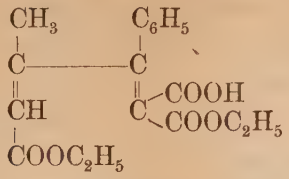
I. 0,2250 g Substanz lieferten 0,5347 g Kohlensäure und 0,1244 g Wasser,
II. 0.1982 g Substanz lieferten 0,4719 g Kohlensäure und 0,1101 g Wasser.

Ber. für	Gefunden	
$C_{18}H_{20}O_6$	I	II
C 65,06%	64,80%	64,93%
H 6,02%	6,14%	6,17%

1) Diese Bestimmungen sind der schon erwähnten Mitteilung von Herrn Dr. Bredt, Berl. Ber. XXIV. 603 entnommen.

2) Die Analysen sind der Mitteilung von Herrn Dr. Bredt, Berl. Ber. XXIV. 603 entnommen.

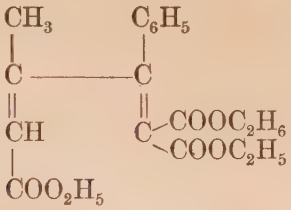
Der Säure würde also die Konstitutionsformel



zukommen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr wenig löslich; in absolutem Alkohol löst sie sich beim Erwärmen leicht auf und krystallisiert beim Erkalten in compacten Krystalldrusen aus. Sie schmilzt bei 151°; bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung (Kohlensäureabspaltung) und Verkohlung ein.

c) Die Triäthylester $C_{20}H_{24}O_6$.

Ich nahm an, dass bei der Kondensation von Benzalmalonsäureester mit Acetessigester als Zwischenprodukt der Triäthylester



entstanden sei und dann durch das gebildete Natronhydrat zum Teil verseift wurde. Dieser Triäthylester wird sowohl durch Esterifikation des Tricarbonsäurediäthylesters $C_{18}H_{20}O_6$ mittelst Alkohol und Salzsäure wie durch Erhitzen des Natriumsalzes $C_{18}H_{19}O_6Na$ mit Jodäthyl erhalten.

1. Esterifikation mittelst Alkohol und Salzsäure.

Eine grössere Menge der Säure $C_{18}H_{20}O_6$ wurde in überschüssigem Alkohol gelöst und die Lösung mit

trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde der Alkohol im Vakuum abgedunstet, zu dem dickflüssigen Rückstand nochmals Alkohol zugegeben und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24 Stunden wurde der Alkohol im Vakuum abgedunstet, der Rückstand in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Natron ausgeschüttelt und über Chlorcalium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der Ester aus warmem Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltenen Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 110°. Bei höherem Erhitzen findet wie bei der freien Säure Kohlensäureabspaltung statt. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,2518 g Substanz lieferten 0,1509 g H_2O und 0,6147 g CO_2.

Ber. für $C_{20}H_{24}O_6$	Gefunden
C 66,66%	66,57%
H 6,66%	6,65%.

Ebenso leicht wird der Äther aus dem Natronsalz $C_{18}H_{19}O_6Na$ durch Esterifikation mittelst Alkohol und Salzsäure erhalten.

2. Umsetzung des Natriumsalzes mit Jodäthyl.

5 g des Natriumsalzes $C_{18}H_{19}O_6Na$ wurden mit 7,5 g Jodäthyl und etwas Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und sechs Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt. Nach Verdunsten des Alkohols im Vakuum, Lösen des Rückstandes in Äther, Ausschütteln mit kohlensaurem Natron wurde die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers der Rückstand aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle zeigten eben-

falls den Schmelzpunkt 110°, und die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{20}H_{24}O_6$ stimmende Werte:

0,1804 g Substanz ergaben 0,1084 g Wasser und 0,4417 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{20}H_{24}O_6$	Gefunden
C 66,66%	66,77%
H 6,66%	6,67%.

II.

Kondensation von Benzalmalonsäureester mit Acetessigsäuremethylester.

Um festzustellen, ob die Äthoxylgruppe des Acetessigesterrestes oder eine des Benzalmalonsäureesterrestes verseift worden sei, wurde statt des Acetessigsäureäthylesters der Acetessigsäuremethylester angewendet. Es wurde 1 g Natrium in 20 g absolutem Alkohol gelöst, 5 g Acetessigsäuremethylester und 11 g Benzalmalonsäureester unter denselben Bedingungen, wie vorher beschrieben, zugegeben. Nach Zusatz von Äther und längerem Stehen hatten sich 12 g eines gelblich weissen Salzes ausgeschieden. Das so erhaltene

a) Natriumsalz $C_{17}H_{17}O_6Na$

ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nur wenig löslich. Da das Umkrystallisieren des Salzes aus alkoholischer Lösung Schwierigkeiten bot, so wurde es durch Zusatz von Äther ausgefällt. Die Natriumbestimmung ergab folgenden Wert:

0,2885 g Natriumsalz lieferten 0,0631 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{17}H_{17}O_6Na$	Gefunden
Na 6,76%	7,08%.

b) Die freie Äthersäure $C_{17}H_{18}O_6$

wurde aus dem Natriumsalz durch Salzsäure als ein in Wasser schwer lösliches Pulver abgeschieden; aus warmem Alkohol umkrystallisiert, zeigte sie den Schmelzpunkt 149°. Die Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

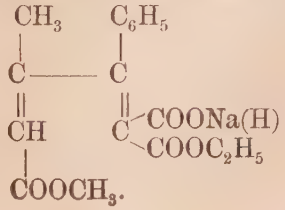
I. 0,3588 g Substanz lieferten 0,8406 g Kohlensäure und 0,1949 g Wasser.

II. 0,2468 g Substanz lieferten 0,5794 g Kohlensäure und 0,1392 g Wasser.

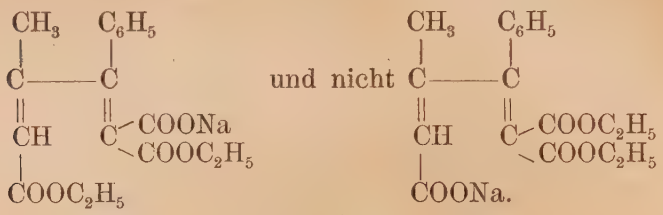
	Ber. für $C_{17}H_{18}O_6$	Gefunden I	Gefunden II
C	64,15 %	63,89 %	64,02 %
H	5,66 %	6,03 %	6,26 %.

Die angeführten Zahlen beweisen, dass bei der Kondensation von Benzalmalonsäureester mit Acetessigsäuremethylester eine Verbindung entstanden ist, deren Molekulargrösse um CH_2 kleiner ist als diejenige der bei der Kondensation von Benzalmalonsäureester mit Acetessigsäureäthylester entstandenen Verbindung. Es ist in ersterer also die für den Acetessigsäuremethylester charakteristische CH_3-Gruppe erhalten geblieben, während, falls diese verseift und durch Natrium ersetzt worden wäre, Acetessigsäuremethylester und Acetessigsäureäthylester dasselbe Kondensationsprodukt mit Benzalmalonsäureester geben müssten.

Die Konstitutionsformel des Salzes $C_{17}H_{17}O_6Na$ bezw. der Säure $C_{17}H_{18}O_6$ würde also die folgende sein:



Wenn aber die Estergruppe des Acetessigesterrestes in diesem Falle erhalten bleibt, so können wir ein gleiches für das Kondensationsprodukt des Acetessigsäureäthylesters mit Benzalmalonsäureester annehmen und dem Natriumsalz $C_{18}H_{19}O_6Na$ eine der obigen entsprechende Konstitutionsformel zuschreiben, also:



III.

Verseifungsprodukte der Säure $C_{18}H_{20}O_6$.

a) Darstellung der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ durch Verseifen mit Natronlauge.

20 g des Natriumsalzes $C_{18}H_{19}O_8Na$ werden mit 11 g Natronhydrat in wässeriger Lösung drei Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann nach und nach Salzsäure bis zu stark saurer Reaktion zugegeben, wobei sich eine etwas gefärbte voluminöse Substanz unter starker Kohlensäureentwicklung abscheidet. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten der Niederschlag auf ein Saugfilter gebracht und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Die in schönen schuppenartigen Krystallblättchen ausfallende Säure zeigte den Schmelzpunkt 168—169°.

Im Durchschnitt wurden bei Anwendung obiger Mengenverhältnisse 8,5 g reiner umkrystallisierter

Säure gewonnen, was einer Ausbeute von 80% entspricht. Durch Eindampfen der Mutterlaugen wurden noch geringe Mengen weniger reiner Säure gewonnen.

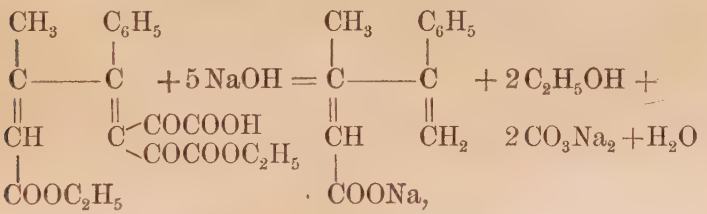
Die Elementaranalysen der aus kochendem Wasser umkrystallisierten Säure ergaben folgende für die Molekulargrösse $C_{12}H_{12}O_2$ stimmende Zahlen:

I. 0,1418 g Substanz lieferten 0,3983 g Kohlensäure und 0,085 g Wasser.

II. 0,1485 g Substanz lieferten 0,4175 g Kohlensäure und 0,0879 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_2$	Gefunden I.	II.
C	76,59%	76,60%	76,67%
H	6,38%	6,66%	6,57%.

Von der Entstehung der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ aus der Säure $C_{18}H_{20}O_6$ kann man sich folgende Vorstellung machen:



wobei es unbestimmt ist, ob die Karboxylgruppe am Benzalmalonsäureesterrest oder am Acetessigsäurerest erhalten bleibt.

1. Eigenschaften der Säure $C_{12}H_{12}O_2$.

Die Säure $C_{12}H_{12}O_2$ ist in kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich löslich in kochendem Wasser. Warmer Alkohol und Chloroform lösen sie sehr leicht; in Ligroin ist sie fast unlöslich. Wie schon erwähnt, schmilzt sie bei 168—169° unter starker Färbung.

2. Salze der Säure $C_{12}H_{12}O_2$.

Die Säure löst sich leicht in kohlensauren Alkalien unter Kohlensäureentwicklung. Das Bariumsalz wie das Calciumsalz sind in Wasser löslich.

α) Das Caliumsalz $C_{24}H_{22}O_4Ca$

wurde durch Lösen der Säure in Kalkmilch, Ausfällen des überschüssigen Kalkhydrates mit Kohlensäure und Eindampfen der klaren Lösung im Vakuum leicht rein erhalten. Die Calciumbestimmung des bei 140° getrockneten Salzes ergab für die Formel $C_{24}H_{22}O_4Ca$ stimmende Zahlen:

0,2176 g Kalksalz lieferten 0,0697 g Calciumsulfat.

Ber. für $C_{24}H_{22}O_4Ca$	Gefunden
Ca 9,66%	9,42%.

β) Das Silbersalz $C_{12}H_{11}O_2Ag$

gewinnt man leicht aus dem Kalksalz, wenn man die wässerige Lösung desselben mit Silbernitrat versetzt und den entstandenen Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther auswäscht. Die Silberbestimmung und Elementaranalyse ergaben folgende für $C_{12}H_{11}O_2Ag$ stimmende Werte:

I. 0,2934 g Substanz lieferten 0,5272 g Kohlensäure und 0,1039 g Wasser.

II. 0,3489 g Substanz lieferten 0,1273 g Silber.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_2Ag$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	48,84%	49,00%	—
H	3,72%	3,93%	—
Ag	36,61%	—	36,48%.

3. Ester der Säure $C_{12}H_{12}O_2$.

a) Methylester $C_{13}H_{14}O_2$.

9 g der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ wurden in ca. 60 g Methylalkohol gelöst, die Lösung in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und nach mehrtägigem Stehen von dem überschüssigen Alkohol befreit. Beim Aufnehmen des Rückstands mit Äther blieb eine beträchtliche Menge unveränderter Säure zurück. Die ätherische Lösung wurde mit kohlensaurem Natron ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Die geringe Menge eines braun gefärbten Sirups, welche nach dem Abdunsten des Äthers erhalten wurde, ergab, unter vermindertem Druck destilliert, nur wenige Tropfen eines schwach gefärbten Destillats, liess aber keinen genauen Siedepunkt erkennen. Weitere Versuche ergaben, auch bei acht- bis zehntägigem Stehen der mit Salzsäure gesättigten Lösung der Säure in Methylalkohol, keine besseren Ausbeuten, solche wurden erst erzielt beim Erhitzen der Säure mit Methylalkohol auf höhere Temperatur.

Zweimal je 3 g der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ wurden mit je 30 g Methylalkohol eingeschmolzen und acht Stunden auf 200° erhitzt. Der überschüssige Alkohol wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Natron ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieben als Rückstand 6,3 g (bez. 6,5 g) einer gefärbten, schwerflüssigen Masse, die im Vakuum bei 15 mm Druck und 230° Badtemperatur bei 212° überging. Es wurden jedoch nur 4 g eines farblosen, dickflüssigen Destillats, welches nach einiger Zeit erstarrte, erhalten; da der nicht unbeträchtliche Rückstand gegen Ende der Destillation so

stark schäumte, dass dieselbe abgebrochen werden musste. Der gewonnene Ester wurde aus Äther mittelst starker Abkühlung umkrystallisiert; die erhaltene weisse krystallinische Masse schmolz bei 45°.

Eine Verbrennung ergab folgende auf die Formel $C_{13}H_{14}O_2$ gut stimmende Werte:

0,2401 g Substanz ergaben 0,6785 g Kohlensäure und 0,1555 g Wasser

Ber. für $C_{13}H_{14}O_2$	Gefunden
C 77,22%	77,06%
H 6,93%	7,19%.

β) Äthylester $C_{14}H_{16}O_2$.

Derselbe wurde sowohl durch Umsetzung des Silbersalzes $C_{12}H_{11}O_2Ag$, wie durch Esterifikation der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ mit Alkohol und Salzsäure erhalten, bequem und in grösserer Menge aber nur durch Erhitzen der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ mit absolutem Alkohol auf höhere Temperatur.

a) Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl.

6 g des Silbersalzes $C_{12}H_{11}O_2Ag$ wurden mit 10 g Jodäthyl und einem gleichen Volumen Alkohol im geschlossenen Rohr zwei Stunden auf 100° erhitzt. Nach Trennung von dem abgeschiedenen Silberjodid wurden der Alkohol und der Überschuss von Jodäthyl im Vakuum abgedunstet und der dickflüssige Rückstand zweimal im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt lag bei 14 mm Druck bei 213°. Das Destillat erstarrte nach und nach vollständig und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Äther den Schmelzpunkt 43°.

b. Esterifikation mittelst Alkohol und Salzsäure.

7 g der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ wurden in 35 g absolutem Alkohol gelöst und dieser in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der dickflüssige Rückstand mit Äther aufgenommen, wobei eine beträchtliche Menge unveränderter Säure, als in Äther wenig löslich, zurückblieb, die ätherische Lösung wurde mit kohlensaurem Natron ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene stark braun gefärbte dickflüssige Rückstand im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt lag bei 16 mm Druck bei 217°. Das vollständig farblose dickflüssige Destillat erstarrte nach längerer Zeit kystallinisch. Die Ausbeute betrug nur 2 g konstant siedenden Produktes. Da die Verbrennungen für den Äthylester nicht genau stimmende Zahlen ergaben, wurde die krystallinische Masse in warmen Äther gelöst und die Lösung mittelst einer Kältemischung stark abgekühlt. Die ausfallenden Krystalldrusen wurden nochmals umkrystallisiert und die letzten Spuren der Mutterlauge mit etwas Äther abgekühlt. Die schön weissen Krystallmassen zeigten den Schmelzpunkt 43° und die Verbrennung ergab für den Äthylester $C_{14}H_{16}O_2$ stimmende Zahlen:

0,2763 g Substanz ergaben 0,7842 g Kohlensäure und 0,1869 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{16}O_2$	Gefunden
C 77,77 %	77,40 %
H 7,40 %	7,51 %.

c. Erhitzen der Säure mit Äthylalkohol auf 200°.

Dreimal je 3 g der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ wurden mit je ca. 50 g absolutem Alkohol eingeschmolzen und acht Stunden auf 200° erhitzt, die Lösungen dann zusammengegeben und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand löste sich fast vollständig in Äther und wurde nach dem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit kohlensaurem Natron, Trocknen über Chlorcalcium und Abdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Aus 9 g Säure wurden so 6 g bei 15mm Druck und 232° Badtemperatur bei 214° siedenden Esters erhalten, wobei im Destillationskolben ein nicht unbeträchtlicher Rückstand blieb. Der Ester zeigte, wiederholt aus Äther umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 43° und die Verbrennungen ergaben für die Molekularformel $C_{14}H_{16}O_2$ gut stimmende Zahlen:

I. 0,3177 g Substanz lieferten 0,2151 g Wasser und 0,9031 g Kohlensäure.

II. 0,3194 g Substanz lieferten 0,2185 g Wasser und 0,9102 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	77,77%	77,52%	77,71%
H	7,40%	7,52%	7,60%.

Bezüglich der in offenem Rohr ausgeführten Verbrennungen sei bemerkt, dass die Substanz im Schiffchen mit fein gepulpvertem Kupferoxyd überschichtet und nach dem Einbringen in das Rohr möglichst gemischt wurde. Auch wurde die Verbrennung sehr vorsichtig und langsam geleitet, da leicht unverbrannte Substanz entweicht. Ein Gleiches gilt für alle in Folgendem erwähnten Verbrennungen.

4. Amid $C_{11}H_{11}CONH_2 + H_2O$.

a. Durch Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak.

Zweimal je 5 g der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ wurden mit alkoholischem Ammoniak ca. 8 Stunden auf 100° erhitzt. Die stark gelb gefärbte Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und der braune zähflüssige Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisiert, was, um die ausfallenden Krystallschuppen möglichst farblos zu erhalten, unter Zusatz von etwas Tierkohle wiederholt wurde. Es wurden so 6,5 g nur wenig gefärbter Krystallschuppen vom Schmelzpunkt 180° erhalten, welche bei 100° getrocknet ein Molekül Wasser verloren und deren Verbrennung dann auf die Molekulargrösse $C_{12}H_{13}ON$ stimmende Werte ergab.

Krystallwasserbestimmung: 0,9011 g Substanz verloren, bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, 0,0782 g Wasser

Ber. für $C_{12}H_{13}ON + H_2O$	Gefunden
H_2O 8,78%	8,67%.

Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Werte:

I. 0,3483 g Substanz lieferten 22 ccm Stickstoff bei 22° und 755,5 mm Druck.

II. 0,3892 g Substanz lieferten 25 ccm Stickstoff bei 22° und 760 mm Druck.

III. 0,2427 g Substanz lieferten 0,6861 g Kohlensäure und 0,1527 g Wasser.

IV. 0,2512 g Substanz lieferten 0,7089 g Kohlensäure und 0,1618 g Wasser.

Ber. für	Gefunden			
$C_{12}H_{13}ON$	I	II	III	IV
C 77,00%	—	—	77,09%	76,96%
H 6,95%	—	—	6,98%	7,15%
N 7,48%	7,16%	7,30%	—	—

Die Vermutung, dass durch Neutralisation der Säure das Ammoniumsalz entstanden sei, erwies sich als irrig, da dieses in Wasser leicht löslich ist.

Das erhaltene Produkt geht nun beim Erwärmen mit Salzsäure bezw. mit wässerigem Natronhydrat leicht in die Säure $C_{12}H_{12}O_2$ bezw. ihr Natronsalz über und dieser leichten Verseifbarkeit nach scheint das Amid entstanden zu sein, welchem auch die gefundene Molekulargrösse $C_{12}H_{13}ON$ entspricht. Als Zwischenprodukt würde dann der beim Erhitzen der Säure mit Alkohol auf 200° leicht entstehende Äthylester und aus diesem, entsprechend der bekannten Darstellungsweise der Amide, das Amid entstanden sein. So wird denn auch dasselbe Produkt durch

b. Erhitzen des Äthylesters mit alkoholischem Ammoniak

erhalten. Eine kleine Menge des Äthylesters $C_{11}H_{11}COOC_2H_5$ wurde mit alkoholischem Ammoniak eingeschmolzen und im Wasserbad einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Alkohols und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heissem Wasser zeigten die erhaltenen Krystallblättchen den Schmelzpunkt 180°; dieser sowohl wie die anderen Eigenschaften stimmen mit denjenigen des aus der freien Säure erhaltenen Produktes überein.

Das Amid ist in kaltem Wasser und Äther wenig, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus warmem Wasser lässt es sich leicht umkrystallisieren, doch findet hierbei schon teilweise eine Verseifung statt.

5. Anilid $C_{11}H_{11}CONHC_6H_5$.

6 g der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ wurden mit 4 g Anilin und etwas Alkohol eingeschmolzen und im Wasser-

bad auf 100° erhitzt. Nach zehnstündigem Erhitzen hatte sich eine reichliche Menge eines gelben krystallinischen Niederschlages gebildet, der, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, sich nur noch schwach gelb gefärbt erwies und den Schmelzpunkt 240—241° zeigte. Seine Entstehungsweise aus Säure und Anilin entspricht der allgemeinen Bildungsweise der Anilide.

Die Elementaranalysen ergaben für die Molekulargrösse $C_{18}H_{17}ON$ stimmende Werte:

I. 0,4379 g Substanz lieferten 21 ccm Stickstoff bei 25° und 764 mm Druck.

II. 0,2645 g Substanz lieferten 0,7927 g Kohlensäure und 0,1597 g Wasser.

III. 0,2881 g Substanz lieferten 0,8636 g Kohlensäure und 0,175 g Wasser.

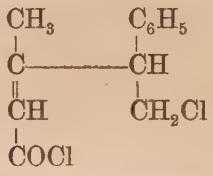
Berechnet für	Gefunden		
$C_{18}H_{17}ON$	I	II	III
C 82,22%	—	81,73%	81,75%
H 6,46%	—	6,70%	6,74%
N 5,32%	5,42%	—	—

6. Einwirkung von Phosporpentachlorid auf die Säure $C_{12}H_{12}O_2$.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure $C_{12}H_{12}O_2$ wurde versucht in der Erwartung, auf diese Weise das Chlorid $C_{12}H_{11}OCl$ zu erhalten. Demgemäss liess ich 11 g Phosphorpentachlorid (1 Molekül) auf 9,5 g $C_{12}H_{12}O_2$ (1 Molekül) einwirken, wobei so heftige Reaktion stattfand, dass gekühlt werden musste. Zur Beendigung derselben wurde auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfand. Nachdem die niedriger siedenden Produkte abdestilliert waren, ging ein schwach gefärbtes Öl über, welches nach mehr-

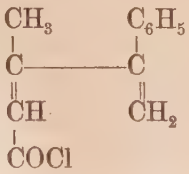
fachem Destillieren als wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkt 162—165° bei 15 mm Druck erhalten wurde. Die Chlorbestimmungen (mit Calciumoxyd) zeigten einen für das Chlorid viel zu hohen Chlorgehalt, indem 29,58 und 29,89 % Chlor statt der für das Chlorid berechneten 17,19 % gefunden wurden.

Der hohe Chlorgehalt des Produktes liess nun darauf schliessen, dass dasselbe zwei Atome Chlor im Molekül enthielte. Unter der Annahme einer Addition von Chlorwasserstoff hätte ein Körper von der Konstitution



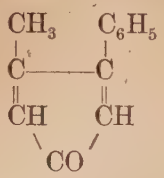
und einem Chlorgehalt von 29,21 % entstanden sein können. Das Gewicht der bei der Reakion entweichenden Salzsäure stimmte jedoch annähernd mit der für das Freiwerden von zwei Molekülen Chlorwasserstoff berechneten Menge überein, während bei der Annahme einer Addition von Chlorwasserstoff solcher überhaupt nicht frei werden durfte. Auch zeigte das Produkt ein äusserst beständiges, mit dem Charakter eines Säure-Chlorids nicht zu vereinbarendes Verhalten, indem es mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliert werden konnte und von Alkalien nicht verändert wurde.

Ich vermutete nun, dass sich zwar das Chlorid

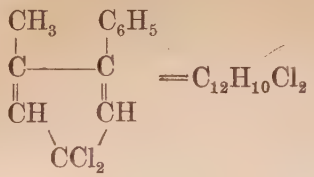


gebildet habe, dasselbe aber sofort unter Salzsäure-

abspaltung in einen Körper von der Konstitution:



übergegangen sei, dass in diesem dann das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt und als Endprodukt ein ringförmiger Körper von der Konstitution



entstanden sei.

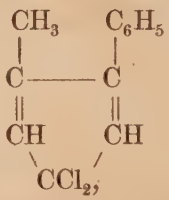
Demgemäss wiederholte ich den Versuch, indem ich auf ein Molekül Säure der Gleichung $C_{12}H_{12}O_2 + 2PCl_5 = C_{12}H_{10}Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$ gemäss zwei Moleküle Phosphorpentachlorid einwirken liess.

Zweimal je 9,5 g $C_{12}H_{12}O_2$ und 22 g Phosphorpentachlorid wurden zusammengegeben und nachdem die Reaktion durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt war, im Vakuum destilliert und durchfraktioniert. Die bei 16 mm Druck und 183° Badtemperatur bei 169—170° als etwas gelb gefärbte Flüssigkeit übergehende Fraktion wurde analysiert. Die Chlorbestimmungen (mit Calciumoxyd) und die Verbrennungen ergaben auf die Formel $C_{12}H_{10}Cl_2$ stimmende Werte:

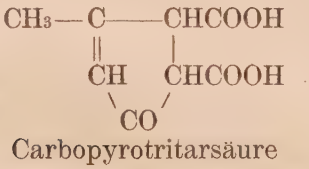
I. 0,3155 g Substanz lieferten 0,4059 g Chlorsilber.
II. 0,3218 g Substanz lieferten 0,4122 g Chlorsilber.
III. 0,2118 g Substanz lieferten 0,4965 g Kohlensäure und 0,0845 g Wasser.
IV. 0,2505 g Substanz lieferten 0,5885 g Kohlensäure und 0,1011 g Wasser.

	Ber. für	Gefunden			
	$C_{12}H_{10}Cl_2$	I.	II.	III.	IV.
C	64,00 %	—	—	63,93 %	64,07 %
H	4,44 %	—	—	4,43 %	4,48 %
Cl	31,55 %	31,82 %	31,68 %.	—	—

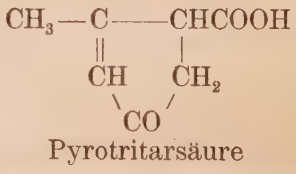
Hat der Körper $C_{12}H_{10}Cl_2$, wie ich vermute, die Konstitution



so lässt sich der demselben zu grunde liegende Ring zwei von Fittig als Tetron und Tetrylon bezeichneten Ringen von je fünf Kohlenstoffatomen anreihen. Einen dem obigen entsprechenden Ring, aber nur mit einer ungesättigten Bindung nimmt Fittig[1]) als der Carbpyrotritarsäure und Pyrotritarsäure zu Grunde liegend an, indem er den beiden Säuren die folgenden Formeln zuschreibt:



Carbopyrotritarsäure

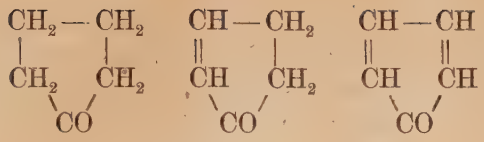


Pyrotritarsäure

entgegen der Ansicht von Paal und Knorr, welche die beiden Säuren als α-Dimethylfurfuranβ-dicarbon- und $\alpha\alpha$-Dimethylβ-carbonsäure auffassen.

Fittig giebt diesem Ring den Namen Tetrylon, dem gesättigten Ring den Namen Tetron und würde sich der dem Körper $C_{12}H_{10}Cl_2$ zu grunde liegende Ring mit den beiden ungesättigten Bindungen dann an dritter Stelle anreihen.

1) Berl. Ber. XVIII. 3410.



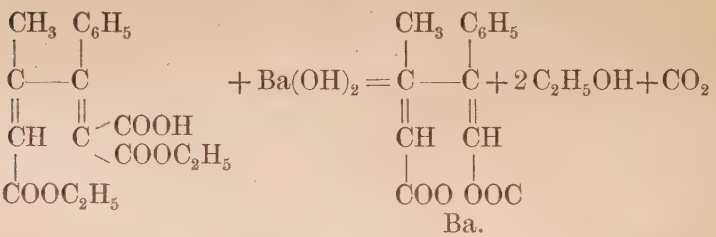
b) Darstellung der zweibasischen Säure $C_{13}H_{14}O_5$ durch Verseifen mit Barythydrat.

Da es nicht gelang, aus dem Natriumsalz $C_{18}H_{19}O_6Na$ durch Verseifen mit Natronlauge die erwartete dreibasische Säure zu erhalten, so wurde der Versuch gemacht, die Säure $C_{18}H_{20}O_6$ mit Barythydrat zu verseifen. Beim Erhitzen derselben mit Barythydrat, sei es im geschlossenen Rohr, sei es im Kolben am Rückflusskühler, scheidet sich bald ein voluminöser weisser Niederschlag ab, der neben kohlensaurem Baryt das Bariumsalz einer in Wasser leicht löslichen Säure enthält. Das so gewonnene Reaktionsprodukt ist also jedenfalls ein anderes als das beim Erhitzen des Natriumsalzes $C_{18}H_{19}O_6Na$ mit Natronlauge erhaltene, indem das Bariumsalz der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ in Wasser leicht, die Säure selbst aber in Wasser schwer löslich ist.

Um grössere Mengen des schwer löslichen Bariumsalzes zu gewinnen, wurden je 20 g der Säure $C_{18}H_{20}O_6$ mit 60 g Barythydrat und Wasser in einem Rundkolben ca. 4 Stunden zum Kochen erhitzt, was am besten durch Eintauchen in eine zum Sieden erhitzte, gesättigte wässerige Kochsalzlösung geschieht. Beim Erhitzen auf dem Drahtnetz oder im Sandbad stört das sich an den Wandungen des Kolbens absetzende Bariumsalz leicht das gleichmässige Sieden der Lösung. Der gebildete Niederschlag wird nach der angegebenen Zeit durch Absaugen von der heissen Lösung getrennt und diese unter Zusatz von etwas

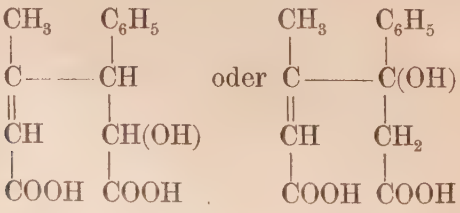
Barythydrat nochmals einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen und enthält nun neben kohlensaurem Baryt das Bariumsalz einer zweibasischen Säure von der Molekulargrösse $C_{13}H_{14}O_5$, welche nach dem Lösen des Bariumsalzes in Salzsäure, Ausschütteln mit Äther, Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium, Abfiltrieren und Abdunsten des Lösungsmittels als weisse amorphe Masse erhalten wird.

Die als Ausgangsmaterial dienende Säure $C_{18}H_{20}O_6$ sollte nun durch Abspaltung von Kohlensäure und Verseifung der Äthoxylgruppen zu dem Bariumsalz einer zweibasischen Säure von der Molekularformel $C_{13}H_{12}O_4$ führen entsprechend der Gleichung:



Die durch den Versuch erhaltene Säure $C_{13}H_{14}O_5$ aber ist um H_2O grösser als die dem obigen Bariumsalz entsprechende Säure $C_{13}H_{12}O_4$.

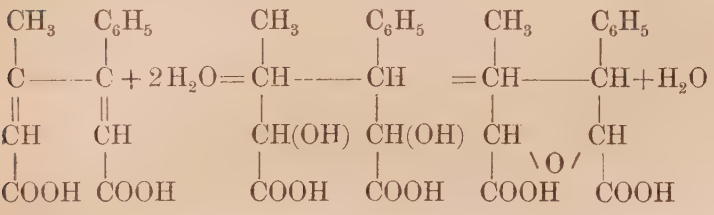
Es könnte sich nun ein Molekül Wasser an eine der ungesättigten Bindungen angelagert haben und unserer Säure mithin die Formel



zukommen, wobei es unbestimmt bliebe, welche der beiden ungesättigten Bindungen in Anspruch genommen würde. Die freie Säure würde dann aber leicht, da sich die Hydroxylgruppe zu einer der Carboxylgruppen in γ- oder δ-Stellung befinden würde, in ihre Laktonsäure unter Abspaltung von Wasser übergehen; eine solche findet aber nicht einmal beim Erhitzen statt.

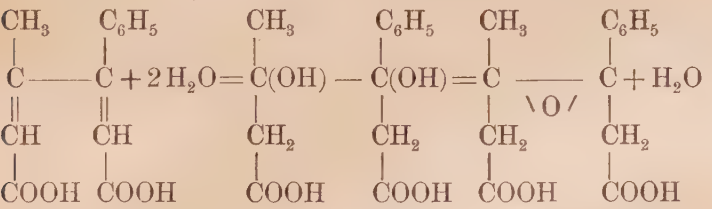
Ich nehme daher an, dass sich zwei Moleküle Wasser an die beiden ungesättigten Bindungen angelagert haben und darauf unter Bildung eines inneren Ätheranhydrides Abspaltung von einem Molekül Wasser stattgefunden habe entsprechend den Gleichungen

I.



oder

II.



Für eine derartige Addition von Wasser an eine ungesättigte Bindung lassen sich in dem Übergang der Acrylsäure beim Erhitzen mit wässeriger Natronlauge auf 100° zu Hydracryl- oder Äthylenmilchsüure, der Malein- oder Fumarsäure beim Erhitzen mit wässeriger Natronlauge oder Wasser in Apfelsäure, Analogien anführen.

Die dann eintretende Abspaltung von Wasser

und zwar ohne Einwirkung eines wasserentziehenden Mittels, lässt Vermutungen über die Stellung der Hydroxylgruppen zu einander zu. Äthylenglycol, bei welchem sich die Hydroxylgruppen in α-Stellung befinden, wie oben in Formel II, lässt sich nicht einmal durch stark wasserentziehende Mittel in Äthylenoxyd überführen; die α-Alkylenoxyde, in denen die O-Atome an benachbarte C-Atome gebunden sind, lassen sich ausschliesslich durch Einwirkung von Alkalien auf die entsprechenden Chlorhydrine darstellen. Die γ- und δ-Alkylenoxyde, in denen die zweite Bindung des O-Atoms sich zur ersten in γ- oder δ-Stellung befindet, entstehen leicht aus den entstehenden Glycolen durch direkte Entziehung von Wasser beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit 50 % Schwefelsäure; dieses entspricht ganz der schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei schwachem Erwärmen unter Wasserabspaltung erfolgenden Bildung der Laktone aus den Hydroxysäuren, welche das Hydroxyl in γ- oder δ-Stellung zum Carboxyl enthalten. So erhielt Lipp aus dem δ-Hexylenglycol[1]) durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht das δ-Hexylenoxyd und aus dem γ-Pentylenglycol[2]) durch Erwärmen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure das γ-Pentylenoxyd.

Die Bildung der α-Furfurancarbonsäure oder Brenzschleimsäure durch Destillation der Schleimsäure entsprechend den Gleichungen:

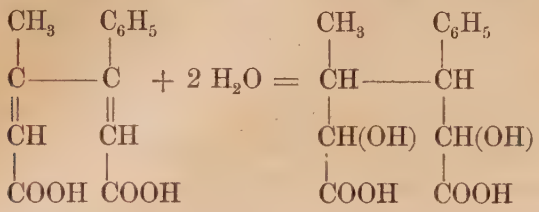
$$\begin{array}{l} CH(OH)-CH(OH)-COOH \\ | \\ CH(OH)-CH(OH)-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH=C\begin{array}{l}COOH\\OH\end{array} \\ | \\ CH=C\begin{array}{l}OH\\COOH\end{array} \end{array} + 2H_2O$$

$$= \begin{array}{l} CH=C\begin{array}{l}COOH\\O\end{array} \\ | \\ CH=CH \end{array} + H_2O + CO_2$$

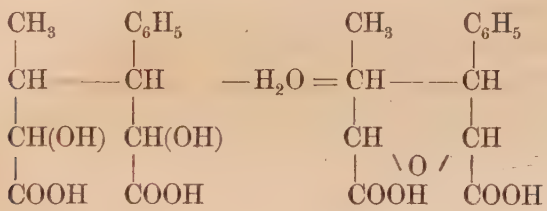
1) Berl. Ber. XVIII. 3283.
2) Berl. Ber. XXII. 2569.

stellt in der letzten Phase der Reaktion ebenfalls die Bildung eines Ätheranhydrides aus zwei zu einander in γ-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen dar.

Demgemäss vermute ich, dass bei dem angenommenen Übergang der ungesättigten Säure



in eine Dihydroxylverbindung die beiden Hydroxylgruppen zu einander in γ-Stellung stehen, dass dann eine Abspaltung von Wasser stattfindet



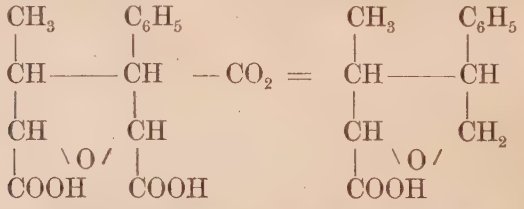
und wir zu der Dicarbonsäure eines substituierten γ-Alkylenoxyds gelangen. Diese Formel der Säure wird den späteren Betrachtungen zu Grunde gelegt werden und können wir demgemäss die Säure als ein Hydrofurfuranderivat auffassen nnd zwar als β-Methyl-β-Phenyltetrahydrofurfuran-α-Dicarbonsäure.

1. Eigenschaften der Säure $C_{13}H_{14}O_5$.

Die Säure ist, wie schon oben erwähnt, in Wasser leicht löslich und konnte weder aus der wässerigen noch aus der ätherischen Lösung krystallinisch, sondern stets nur als amorphe Masse erhalten werden. Auch ein

Umkrystallisieren aus andern Lösungsmitteln erwies sich, teils wegen zu grosser, teils wegen geringer Löslichkeit als unthunlich.

Da aber, wie in Folgendem beschrieben werden wird, die Salze der Säure rein und der Formel $C_{13}H_{14}O_5$ entsprechend erhalten wurden, wurde versucht, auch die Säure aus diesen in ganz reinem Zustand darzustellen und demgemäss reines Bariumsalz mit verdünnter Salzsäure versetzt. Der Lösung wurde die freie Säure durch Ausschütteln mit Äther möglichst entzogen und die ätherische Lösung über Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde die als harte amorphe Masse erhaltene Säure gepulvert und zeigte den Schmelzpunkt 113—114°, wobei Kohlensäureabspaltung stattfindet. Eine solche tritt auch schon bei niederer Temperatur ein, so dass es nicht gelingt, die Säure bei 100° zu trocknen. Dieselbe geht durch die Kohlensäureabspaltung in die entsprechende einbasische Säure über, was durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Zahlreiche Verbrennungen der Säure, sowohl durch Eindunsten der ätherischen wie der wässerigen Lösung dargestellt, ergaben jedoch nur annähernd stimmende Zahlen, welche Ungenauigkeit sich aus der Unmöglichkeit, die Säure umzukrystallisieren herleitet, in anbetracht der genau stimmenden Zahlen für die in Folgendem zu beschreibenden Salze und Ester aber ohne Bedeutung für die angenommene Konstitution der Säure

ist. Die Ergebnisse der Verbrennungen sind hier zusammengestellt.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_5$	Gefunden					
H	5,60%	6,12%	6,08%	5,97%	6,02%	6,12%	6,13%	6,24%
C	62,40%	61,83%	61,83%	61,98%	62,24%	61,88%	61,83%	61,97%

2. Salze der Säure $C_{13}H_{14}O_5$.

a) Silbersalz $C_{13}H_{12}O_5Ag_2 + H_2O$.

Möglichst reine Säure, erhalten durch Zersetzung des reinen Bariumsalzes $C_{13}H_{12}O_5Ba$ mit Salzsäure und Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther, wurde mit Ammoniak in wässeriger Lösung möglichst neutralisiert und mit Silbernitrat das Silbersalz gefällt, dieses mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Krystallwasserbestimmungen des lufttrockenen Salzes ergaben auf ein Molekül Krystallwasser stimmende Werte:

I. 0,4841 g Substanz verloren bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet 0,0182 g Wasser.

II. 0,3968 g Substanz verloren bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, 0,0145 g Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{13}H_{12}O_5Ag_2 + H_2O$	I.	II.
H_2O 3,73%	3,75%	3,65%.

Die Elementaranalysen des lufttrockenen Salzes ergaben ebenfalls für die Formel $C_{13}H_{12}O_5Ag_2 + H_2O$ stimmende Werte:

I. 0,4841 g Substanz lieferten 0,2159 g Silber.

II. 0,3968 g Substanz lieferten 0,1775 g Silber.

III. 0,2136 g Substanz lieferten 0,2546 g Kohlensäure und 0,0623 g Wasser.

IV. 0,2952 g Substanz lieferten 0,0839 g Wasser und 0,3505 g Kohlensäure.

V. 0,2141 g Substanz lieferten 0,0589 g Wasser und 0,2541 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5Ag_2+H_2O$	I.	II.	Gefunden III.	IV.	V.
C 32,36%	—	—	32,50%	32,38%	32,36%
H 2,90%	—	—	3,24%	3,15%	3,05%
Ag 44,81%	44,59%	44,73%.	—	—	—

β) Calciumsalz $C_{13}H_{12}O_5Ca+2H_2O$.

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Kalkmilch versetzt, rasch filtriert und das sich aus der klaren Lösung abscheidende Kalksalz ausgewasehen und getrocknet.

Die Krystallwasser- und Calciumbestimmungen ergaben folgende Werte:

I. 0,2766 g Substanz verloren bei 120° bis zu konstantem Gewicht getrocknet 0,031 g Wasser und lieferten 0,1154 g Calciumsulfat.

II. 0,2514 g Substanz verloren bei 120° bis zu konstantem Gewicht getrocknet 0,0276 g Wasser und lieferten 0,1055 g Calciumsulfat.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5Ca+2H_2O$	Gefunden I.	II.
Ca 12,34%	12,27%	12,34%
H_2O 11,11%	11,20%	10,97%

γ) Bariumsalz $C_{13}H_{12}O_5Ba+2H_2O$.

Die wässerige Lösung der Säure $C_{13}H_{14}O_5$ wurde mit Barythydrat bis zu nur noch schwach saurer Reaktion versetzt und das ausfallende Bariumsalz sorgfältig ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

I. 0,2793 g Substanz verloren bei 120° bis zu konstantem Gewicht getrocknet 0,0237 g Wasser und lieferten 0,1547 g Bariumsulfat.

II. 0,3461 g Substanz verloren bei 120° bis zu konstantem Gewicht getrocknet 0,0292 g Wasser und lieferten 0,1907 g Bariumsulfat.

III. 0,3501 g Substanz verloren bei 120° bis zu konstantem Gewicht getrocknet 0,0300 g Wasser und lieferten 0,1927 g Bariumsulfat.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{13}H_{12}O_5Ba + 2H_2O$		I.	II.	III.
Ba	32,54%	32,56%	32,39%	32,35%
H_2O	8,55%	8,48%	8,43%	8,56%.

3. Methylester $C_{15}H_{18}O_5$.

α) Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid.

3,5 g des reinen Silbersalzes $C_{13}H_{12}O_5Ag + H_2O$ wurden mit 15 g Jodmethyl und etwas Äther in ein Rohr eingeschmolzen und zwei Stunden auf 100° erhitzt. Die von dem abgeschiedenen Jodsilber getrennte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei sich der Ester in kleinen Krystallen abschied. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte derselbe den Schmelzpunkt 59—60°. Es wurden 1,5 g reinen Esters gewonnen. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{15}H_{18}O_5$ stimmende Zahlen.

0,2814 g Substanz lieferten 0,6642 g Kohlensäure und 0,1686 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$		Gefunden
C	64,74%	64,37%
H	6,47%	6,65%.

β) Esterifikation mittelst Alkohol und Salzsäure.

5 g der Säure $C_{13}H_{14}O_5$ wurden in ungefähr 80 g Methylalkohol gelöst und die Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vakuum wurde die ätherische Lösung des Rückstandes über Chlorcalcium getrocknet und eingedunstet. Es wurden 5 g dickflüssigen Rückstands gewonnen, der im Vakuum bei 11 mm Druck und 210° Badtemperatur destilliert, den Siedepunkt 186—187° zeigte. Der aus ätherischer Lösung bei starker Abkühlung auskrystallisierende Ester zeigte den Schmelzpunkt 59—60°. Die Verbrennungen ergaben ebenfalls für die Formel $C_{15}H_{18}O_5$ stimmende Werte:

I. 0,2828 g Substanz lieferten 0,6737 g Kohlensäure und 0,1689 g Wasser.

II. 0,2037 g Substanz lieferten 0,4851 g Kohlensäure und 0,1237 g Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{15}H_{18}O_5$	I.	II.
C 64,74%	64,97%	64,94%
H 6,47%	6,63%	6,74%.

c) Darstellung der einbasischen Säure $C_{12}H_{14}O_3$.

Diese einbasische Säure entsteht aus der eben erwähnten zweibasischen Säure $C_{13}H_{14}O_5$ durch Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure; sie bildet sich ferner durch Verseifen des als Ausgangsmaterial dienenden Natriumsalzes $C_{18}H_{19}O_6Na$ bezw. der freien Säure $C_{18}H_{20}O_6$ mit mässig concentrierter Salzsäure und aus der ungesättigten Säure $C_{12}H_{12}O_2$ durch Addition von Wasser beim Erhitzen mit Natronlauge.

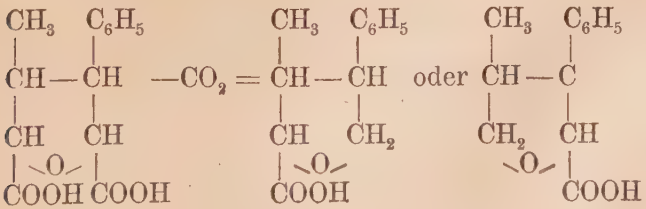
1) Abspaltung von CO_2 aus der Säure $C_{13}H_{14}O_5$ durch Erhitzen.

3,1 g der zweibasischen Säure $C_{13}H_{14}O_5$ wurden in einem Kolben im Paraffinbad bei einer Badtemperatur von 130° so lange erwärmt, bis die Kohlensäureabspaltung beendigt war. Die Menge der abgespaltenen Kohlensäure, in einem mit Natronkalk gefüllten Rohre aufgefangen und gewogen, betrug 0,5 g, was ungefähr der theoretischen Menge (0,54 g) entspricht. Der Rückstand, 2,5 g einer braun gefärbten dickflüssigen Masse, wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die so gewonnenen Krystallnadeln zeigten den Schmelzpunkt 81° und gaben bei der Verbrennung für die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ stimmende Werte:

0,2495 g Substanz lieferten 0,6393 g Kohlensäure und 0,1578 g Wasser.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_{14}O_3$	— —
C 69,90%	69,86%
H 6,79%	7,03%.

Diese Methode erwies sich als die bequemste zur Darstellung grösserer Mengen reiner Säure. Die Reaktion würde durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



wobei es unentschieden bleibt, ob die Carboxylguppe des Acetessigesterrestes oder des Malonsäureesterrestes abgespalten wird.

2. Erhitzen der Säure $C_{18}H_{20}O_6$ mit Salzsäure.

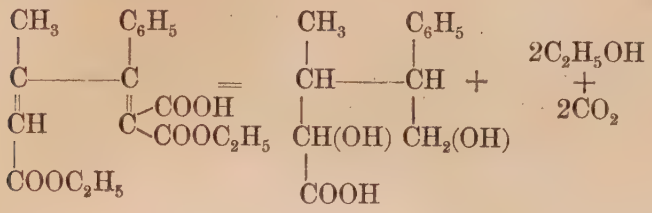
3—5 g der Säure $C_{18}H_{20}O_6$ wurden mit ungefähr 50 g mässig concentrirter Salzsäure eingeschmolzen und zwölf Stunden im Dampfbad auf 100° erhitzt, nach welcher Zeit die Säure vollständig in Lösung gegangen war. Bei Anwendung von verdünnter Salzsäure musste das Erhitzen mehrere Tage fortgesetzt werden, um vollständige Lösung zu erzielen. Nach dem Erkalten wurde das Rohr vorsichtig geöffnet, da starker Kohlensäuredruck vorhanden war. Die Lösung wurde durch Filtration von der sich immer in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen bildenden Schmiere getrennt, eingedampft und der Rückstand unter Zusatz von etwas Tierkohle aus heissem Wasser umkrystallisiert. Je nach Concentration und Temperatur der Lösung schied sich nun die Säure in nadelförmigen Krystallen oder in Öltröpfchen ab, welche bei längerem Stehen ebenfalls in kleinen Krystallnadeln ausfielen. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 81° und ergaben bei der Verbrennung für die Molekulargrösse $C_{12}H_{14}O_3$ stimmende Werte:

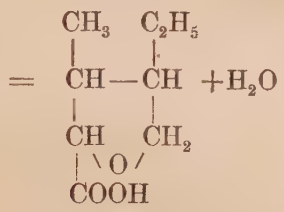
I. 0,261 g Substanz lieferten 0,6664 g Kohlensäure und 0,1618 g Wasser.

II. 0,2144 g Substanz lieferten 0,5468 g Kohlensäure und 0,1348 g Wasser

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,90%	69,63%	69,55%
H	6,79%	6,88%	6,98%.

Der Vorgang bei der Bildung dieser Säure dürfte in den folgenden Gleichungen seinen Ausdruck finden und ist bis auf die Abspaltung eines zweiten Moleküls Kohlensäure dem bei der Säure $C_{13}H_{14}O_5$ behandelten Vorgang analog.

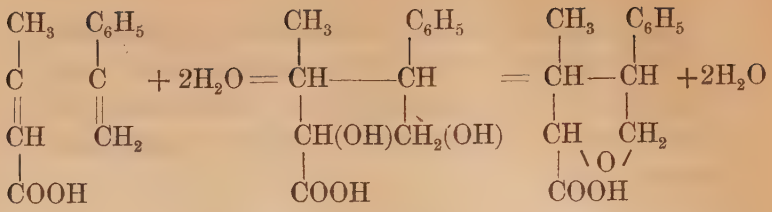




wobei es wiederum unentschieden bleibt, welche der Carboxylgruppen abgespalten werden.

3. Addition von Wasser an die Säure $C_{12}H_{12}O_2$ beim Erhitzen mit Natronlauge.

2 g der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ wurden mit 1 g Natronhydrat und etwas Wasser eingeschmolzen und sechs Stunden auf 150° erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad etwas eingeengt, worauf sich beim Erkalten Öltröpfchen abschieden, die nach und nach zu Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 81° erstarrten. Die angewandte Säure $C_{12}H_{12}O_2$ vom Schmelzpunkt 168—169° ist demnach in die Säure $C_{12}H_{14}O_3$ übergegangen unter Addition von Wasser entsprechend den Gleichungen



Was die Addition von Wasser an die ungesättigten Bindungen unter Bildung eines Hydrofurfuranderivates anbelangt, so gelten auch hier die bei der Bildung der Säure $C_{13}H_{14}O_5$ angestellten Betrachtungen.

4. Eigenschaften und Derivate der Säure $C_{12}H_{14}O_3$.

Die Säure $C_{12}H_{14}O_3$ ist in heissem Wasser ziemlich, in kaltem weniger löslich; im Gegensatz zur Säure $C_{12}H_{12}O_2$ ist sie in Ligroin leicht löslich und kann auf diese Weise von jener getrennt werden. Beim Umkrystallisieren sowohl aus Wasser wie aus Ligroin wird sie in schönen harten Nadeln erhalten. Dieselben zeigen, im Vakuum bei 11 mm Druck destilliert, den Siedepunkt 214—215° und das annähernd farblose Destillat erstarrt in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 81°.

a) Silbersalz $C_{12}H_{13}O_3Ag$.

Die Säure $C_{12}H_{14}O_3$ wurde in wässeriger Lösung mit reinem kohlensauren Kalk versetzt und aus der abfiltrirten wässerigen Lösung des Kalksalzes durch Zusatz von salpetersaurem Silber das Silbersalz gefällt. Dasselbe scheidet sich als gelatinartige Masse ab, die ausgewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

Die Silberbestimmungen des so bis zu konstantem Gewicht getrockneten Salzes ergaben für die Formel $C_{12}H_{13}O_3Ag$ stimmende Werte.

I. 0,2989 g Substanz lieferten 0,1023 g Silber
II. 0,3283 g „ „ 0,1126 g „
III. 0,247 g „ „ 0,0849 g „

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3Ag$	Gefunden I.	II.	III.
Ag 34,52%	34,22%	34,29%	34,37%.

β) Methylester $C_{13}H_{16}O_3$.

10 g der Säure $C_{12}H_{14}O_3$ in 80 g Methylalkohol gelöst, wurden mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde der dickflüssige Rückstand mit Äther aufgenommen und dieser nach dem Ausschütteln mit kohlensaurem Natron über Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernung des Äthers im Vakuum wurde der Rückstand zweimal destilliert und zeigte bei 11 mm Druck und 182° Badtemperatur den Siedepunkt 165°. Es wurden 6,5 g reinen Esters gewonnen; die Elementaranalysen desselben ergaben für die Formel $C_{13}H_{16}O_3$ stimmende Werte:

I. 0,3528 g Substanz lieferten 0,9155 g Kohlensäure und 0,2312 g Wasser.
II. 0,2332 g Substanz lieferten 0,6046 g Kohlensäure und 0,1519 g Wasser.
III. 0,3198 g Substanz lieferten 0,8308 g Kohlensäure und 0,211 g Wasser.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_3$	Gefunden I.	II.	III.
C	70,91%	70,77%	70,70%	70,85%
H	7,27%	7,28%	7,23%	7,33%.

γ) Reduktionsprodukte der Säure $C_{12}H_{14}O_3$.

a) Lakton $C_{12}H_{14}O_2$.

15 g der Säure $C_{12}H_{14}O_3$ wurden in Wasser suspendiert und nach und nach 450 g 3% Natriumamalgam zugegeben. Nach beendigter Einwirkung wurde die von dem ausgeschiedenen Quecksilber getrennte und filtrierte Lösung mit Salzsäure versetzt; die sich abscheidenden Öltropfen wurden mit Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit kohlensaurem Natron von etwa unveränderter Säure getrennt. Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde eingedunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach zweimaligem Destillieren wurde eine wasserhelle dickflüssige Substanz (9,5 g) vom Siedepunkt 194—195° bei 13 mm Druck und 220° Badtemperatur erhalten. Das Destillat zeigte alle Eigenschaften eines Laktons, indem es neutral reagiert, sich in kohlensauren und Ätzalkalien erst beim Erwärmen löst und die entsprechende Oxysäure, aus ihren Salzen mittelst Mineralsäuren ausgeschieden, wieder in Lakton und Wasser zerfällt.

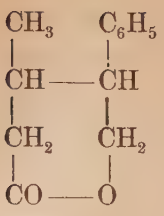
Die Verbrennungen ergaben für die Molekulargrösse $C_{12}H_{14}O_2$ stimmende Werte:

I. 0,3185 g Substanz lieferten 0,8828 g Kohlensäure und 0,2118 g Wasser.

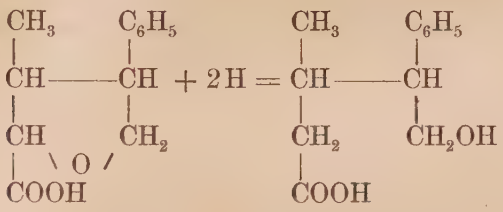
II. 0,3233 g Substanz lieferten 0,8948 g Kohlensäure und 0,2164 g Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$	Gefunden I.	II.
C 75,78%	75,59%	75,48%
H 7,36%	7,38%	7,43%.

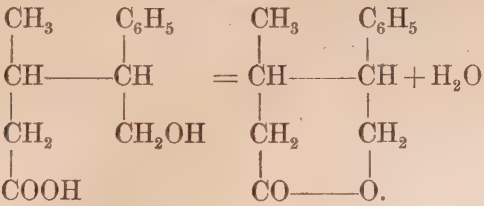
Diesem Lakton kommt die Konstruktionsformel



in der Annahme zu, dass die Säure $C_{12}H_{14}O_3$ bei der Reduktion unter Aufnahme zweier Atome Wasserstoff und Aufspaltung der Sauerstoffbindung entsprechend der Gleichung



in eine δ-Oxysäure übergehe und dass diese, entsprechend der δ-Oxycapronsäure, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in ihr Lakton und Wasser zerfällt.



b) Salze der Oxysäure $C_{12}H_{16}O_3$.

Bariumsalz $C_{24}H_{30}O_6Ba$.

2,5 g des Laktons $C_{12}H_{14}O_2$ wurden durch Kochen mit 4 g Barythydrat in wässeriger Lösung leicht in das Bariumsalz der Oxysäure übergeführt. Letzteres ist in Wasser leicht löslich und wurde durch Einleiten von Kohlensäure von dem überschüssigen Barythydrat

befreit. Nach dem Verdunsten des Wassers im Vakuum bleibt das Bariumsalz als dickflüssige Masse zurück, welche erst nach und nach unter dem Exsikkator erstarrt. Die Bariumbestimmung ergab folgenden Wert:

0,4157 g Substanz lieferten 0,1744 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{24}H_{30}O_6Ba$	Gefunden
Ba 24,86 %	24,66 %.

Silbersalz $C_{12}H_{15}O_3Ag$.

Ein Teil des Bariumsalzes wurde in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt. Das ausgeschiedene Silbersalz der Oxysäure wurde mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und zeigte, lufttrocken, einen der Formel $C_{12}H_{15}O_3Ag$ entsprechenden Silbergehalt.

I. 0,1887 g Substanz lieferten 0,0644 g Silber.
II. 0,1798 g Substanz lieferten 0,0614 g Silber.

Ber. für	Gefunden	
$C_{12}H_{15}O_3Ag$	I.	II.
Ag 34,28 %	34,12 %	34,14 %.

Säuren von der Molekulargrösse $C_{12}H_{12}O_2$ und $C_{12}H_{14}O_3$ wurden auch von Michael bei der Addition von Natriumacetessigester an Zimmtsäureester erhalten. In seiner Abhandlung „Über die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Äthern ungesättigter Säuren“ [1]) schrieb Michael dem hierbei entstehenden Additionsprodukte die Zusammensetzung

$$C_6H_5CH{=}CHCOOC_2H_5 \quad 2\,CH_3{-}CONa{-}CH{-}COOC_2H_5$$

zu, und dieses soll dann in ein Kondensationsprodukt von der Molekularformel $C_{15}H_{16}O_4$ übergehen. In einer Anmerkung zu seiner Mitteilung „Zur Kenntnis der Lävulinsäure und des Acetondiessigsäuredilaktons“ [2]) erklärt Michael dann später den Verlauf der Reaktion von Natriumacetessigäther auf Zimmtsäureäther so, dass „das zuerst gebildete labile Natriumderivat durch Vermittlung des Alkohols in eine Natroxylverbindung übergehe, welche wegen der Stellung des Natroxyls und Carbäthoxyls eine innere Kondensation erleide:

$$C_6H_5{-}CH{=}CHCOOC_2H_5 + CH_3{-}CONa{=}CH{-}COOC_2H_5$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}CH{-}CHNaCOOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad = CH{-}CO{-}CH_3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5{-}CH{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C = CONa{-}CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

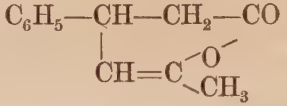
$$= \begin{array}{l} C_6H_5{-}CH{-}CH_2{-}CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C = C\begin{array}{l} \diagup O \diagup \\ \diagdown CH_3 \end{array} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

---

1) Journ. für prakt. Chemie. Bd. 44, S. 122.

2) Journ. für prakt. Chemie. Bd. 43, S. 391.

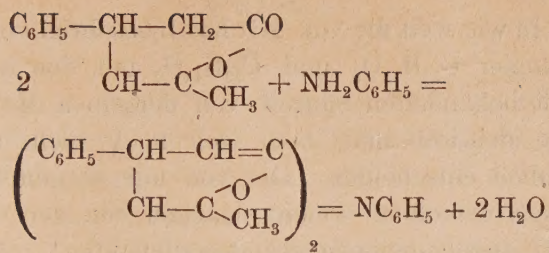
Aus seinem Kondensationsprodukt $C_{15}H_{16}O_4$ hat Michael durch Verseifen mit alkoholischem Kali und Kohlensäureabspaltung eine Verbindung von der Molekulargrösse $C_{12}H_{12}O_2$ erhalten, welche er, wie folgt, beschreibt. „Die höher schmelzende Substanz hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$ und bildet lange glänzende Nadeln, die bei 184—185° schmelzen und in Alkohol und Äther leicht löslich, in Ligroin unlöslich sind.“ Dieser Verbindung spricht Michael dann im Anschluss an seine oben erwähnten Auseinandersetzungen die Konstitution eines Laktons zu von der Formel:



Die aus dem Kondensationsprodukt von Natriumacetessigester mit Benzalmalonsäureester von mir erhaltene Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$ zeigte dagegen den Schmelzpunkt 168—169° und das Verhalten einer wohlcharakterisierten Säure. Sie bildet Salze und Ester; letztere wurden sowohl durch Umsetzung des Silbersalz mit Jodalkylen, wie durch Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure und durch Erhitzen der Säure mit Alkohol auf höhere Temperatur erhalten. Michael schreibt, dass es ihm nicht gelungen sei, einen Säureäther durch Behandlung von $C_{12}H_{12}O_2$ mit Alkohol und Salzsäure zu erhalten.

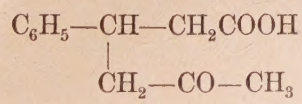
Beim Erhitzen der obigen Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$ mit Anilin erhielt Michael ein Kondensationsprodukt in weissen Oktaedern vom Schmelzpunkt 237—238°, welchem er nach dem Ergebnis der Verbrennungen die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}O_2 = NC_6H_5$ zuschreibt. Die Reaktion erklärt er durch folgende Gleichung [1]).

1) Journ. für prakt. Chemie.

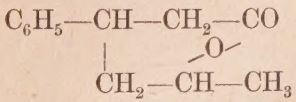


Das von mir beim Erhitzen der Säure $C_{12}H_{12}O_2$ mit Anilin gewonnene Produkt zeigte den etwas höheren Schmelzpunkt 240—241° und gab bei den Verbrennungen für das Anilid $C_{11}H_{11}CONHC_6H_5$ stimmende Zahlen.

Durch Erwärmen seiner Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$ mit wässerigen Alkalien erhielt Michael eine Säure $C_{12}H_{14}O_3$, deren Schmelzpunkt 83—84° annähernd mit dem von mir für die Säure $C_{12}H_{14}O_3$ gefundenen von 81° übereinstimmt. Durch Reduktion von $C_{12}H_{14}O_3$ hat er ebenfalls ein Lakton von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_2$ erhalten, welches bei 271—273° unter 17 mm Druck destilliert. Das von mir dargestellte Lakton zeigte dagegen den erheblich niederen Siedepunkt von 194—195° bei 13 mm Druck. Der Säure $C_{12}H_{14}O_3$ schreibt Michael [1]) die Constitution



zu, welche dann durch Reduktion in das δ-Lakton



übergehen soll.

---

1) Journ. für prakt. Chemie. Bd. 43 S. 391.

In wie weit die von Michael beschriebenen Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$ und $C_{12}H_{14}O_3$ mit den in dieser Arbeit behandelten Säuren von derselben Molekulargrösse identisch sind, lässt sich noch nicht mit Bestimmheit entscheiden. Die von mir vermutete Konstitution derselben weicht dagegen von der von Michael angenommenen grundsätzlich ab.

Vita.

Geboren wurde ich Robert Stollé, evangelischer Konfession, am 17. Juli 1869 zu Mülheim a. Rh. Meine Eltern Robert Stollé und Emilie Stollé geb. Hecker verlor ich schon vor Jahren durch den Tod.

Nach dem Besuch der Vorschule in Mülheim a. Rh. trat ich ebendaselbst Ostern 1879 in die Sexta des Realgymnasiums, welches ich Ostern 1888 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie zunächst auf der Universität Genf zu widmen. Herbst 1888 bezog ich für zwei Semester die Universität Berlin. Seit Ostern 1889 gehöre ich der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität als akademischer Bürger an.

Meine Lehrer waren die Herrn Professoren und Dozenten:

In Genf: Graebe, Vaucher, Jaquemot.

In Berlin: Will und Friedheim.

In Bonn: Anschütz, Bredt, Hertz, Kekulé, Klinger, Jürgen Bona Meyer, Martius.

Allen diesen meinen hochgeehrten Lehrern, insonderheit Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Kekulé und den Herren Prof. Dr. Anschütz und Prof. Dr. Klinger sage ich vielen Dank für die vielseitige Anregung, welche mir dieselben während der Zeit meines Studiums in Bonn zu Teil werden liessen. Herrn Dr. Bredt, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, bitte ich, auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung, welche er mir zu Teil werden liess, entgegen zu nehmen.

Thesen.

I. Die von Pechmann'schen Untersuchungen über den Formylessigester haben denselben als β-Oxyakrylsäureester charakterisiert. Da der Acetessigester ein vollständig verschiedenes Verhalten zeigt, ist die demselben von Geuther zugeschriebene Form des β-Oxykrotonsäureesters zu verwerfen.

II. Die Erlenmeyer'sche Regel, dass der in offenen Ketten enthaltene Komplex $= C = CH(OH)$ sich immer in die Aldehydform $= C - CHO$ umlagern müsse, dass die Vinylalkoholform nicht beständig sei, lässt sich nicht aufrecht erhalten.

III. Das Kohlendioxyd ähnelt in seinem Verhalten mehr einem Lakton wie einem Anhydrid.

IV. Atomvolum und Atomrefraktion sind vergleichbare Grössen.